

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030152

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

C08J 3/00

C08J 3/12

C08L 15/00

C08L 23/14

C08L 23/16

C08L 91/00

(21)Application number : 2000-218618

(71)Applicant : MITSUBOSHI BELTING LTD

(22)Date of filing : 19.07.2000

(72)Inventor : ENAMI HIROHIDE

ONO TATEO

KUBOMOTO KENJI

OKAZAWA GAKUSHIYU

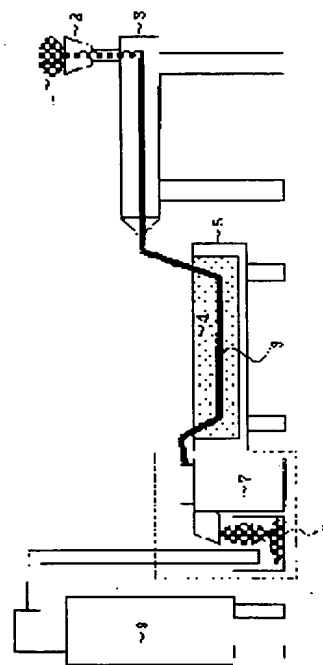
TODA YOSHIHIRO

(54) PROCESS FOR PRODUCING THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition which is prevented from the surface migration of an oligomer component, a process oil, a stabilizer, etc., even when stored in the state of a powder or pellets for a long time or at a high temperature and hence does not lose its powder fluidity.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition is produced by a process comprising feeding a blend 1 prepared by compounding at least a crystalline polypropylene resin, an elastomer component, and a crystal nucleating agent from a feed hopper 2 into a twin-screw extruder 3 to melt knead the blend therein; causing the blend in the molten state to pass through a bath 5 filled with warm water 4 at 20° C or higher but not higher than the crystallization temperature of the polypropylene resin to solidify the blend and to cause the crystals of polypropylene resin to grow; and pelletizing the resultant solidified strands 6 by cutting them with a pelletizer 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-30152

(P2002-30152A)

(43)公開日 平成14年 1月31日 (2002.1.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 3/00	C E S	C 0 8 J 3/00	4 F 0 7 0
3/12		3/12	C E S A 4 J 0 0 2
C 0 8 L 15/00		C 0 8 L 15/00	
23/14		23/14	
23/16		23/16	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-218618(P2000-218618)

(22)出願日 平成12年 7月19日 (2000. 7. 19)

(71)出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社

兵庫県神戸市長田区浜添通 4丁目 1番21号

(72)発明者 榎並 博秀

神戸市長田区浜添通 4丁目 1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(72)発明者 小野 健郎

神戸市長田区浜添通 4丁目 1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(72)発明者 久保本 謙二

神戸市長田区浜添通 4丁目 1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

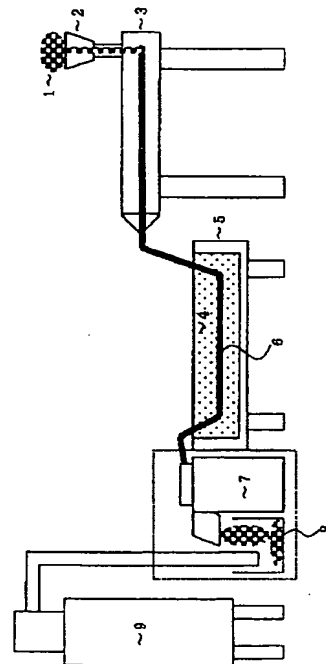
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粉末やペレットの状態での長期保存や高温保管にかかわらず、オリゴマー成分をはじめ、プロセスオイルや安定剤等の表面移行を阻止することにより、粉体流動性を維持した熱可塑性エラストマー組成物の製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 少なくとも結晶性ポリプロピレン樹脂、エラストマー成分、そして結晶核剤を配合したブレンド物1を原料供給ホッパー2より供給し、二軸押出機3で熔融混練を行い、熔融状態の樹脂を20℃以上であって結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温水4を入れた浴槽5中を通過させて固化して結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶を成長させ、固化したストランド6をペレタイザー7にてカットしペレット化する熱可塑性エラストマー組成物の製造方法にある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末成形もしくは圧縮成形に使用する熱可塑性エラストマー組成物の製造方法において、少なくとも結晶性ポリプロピレン樹脂、エラストマー成分、そして結晶核剤を配合したブレンド物を溶融もしくは溶融混練りした後、20°C以上、該ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度範囲中で固化したことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項2】 エラストマー成分が油展されたものである請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項3】 ブレンド物が結晶性ポリプロピレン樹脂、結晶核剤、水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体、吸油性に優れたエラストマー、そしてプロセスオイルを配合したものである請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項4】 ブレンド物が結晶性ポリプロピレン樹脂、結晶核剤、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、そしてプロセスオイルを含む請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項5】 ブレンド物がプロピレンと α -オレフィンモノマーとの共重合時に結晶成分とエラストマー成分を生成させて造られる請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項6】 ブレンド物を溶融もしくは溶融混練りした後、20°C以上、該ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度範囲中で固化した後、冷凍粉砕して粉末材料にし、これに粉体性改良剤を添加した請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粉末成形あるいは圧縮成形に使用できる熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に係り、詳しくは粉末やベレットの状態での長期保存や高温保管にかかわらず、粉体流動性を維持し、また老化による物性の変化が少ない熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】軟質の粉末材料を用いた粉末成形法として、軟質塩化ビニル樹脂粉末を用いた粉末スラッシュ成形法がインストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮に広く採用されている。これはソフトな感触であり、皮シボやステッチを設けることができ、また設計自由度が大きいこと等の意匠性が良好なことによる。

【0003】この成形方法は、他の成形方法である射出成形や圧縮成形と異なり、賦形圧力をかけないので、成形時には粉末材料を複雑な形状の金型に均一付着させるためには粉体流動性に優れることがあり、金型に付着し

た粉体が溶融して無加圧下でも流動して皮膜を形成するために、溶融粘度が低いことも条件になっている。更に、金型を冷却して成形された表皮を金型より容易に離型できることも必要であった。

【0004】これを改善した一つの方法として、特開平7-82433号公報には、ポリプロピレン樹脂と特定のスチレン系熱可塑性エラストマーとを重量比70/30～30/70の割合で混合したものを粉砕して用いることが提案された。ここでは、スチレン系熱可塑性エラストマーがスチレン含量20重量%以下のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン含量20重量%以下のスチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、そしてスチレン含量20重量%以下の水素添加スチレンブタジエンゴムから選ばれたものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性が良好で粉末成形に適した組成物になっている。即ち、この組成物はポリプロピレン樹脂と水素添加スチレンブタジエンゴムの混合において、水素添加スチレンブタジエンゴムがポリプロピレン樹脂中で微分散するので、物性低下は少なく表皮に素材には適している

【0005】更に、同出願人は改善した組成物としてポリプロピレン樹脂と、水素添加スチレンブタジエンゴムと、プロセスオイルと、吸油性に優れたエラストマーに有機過酸化物を添加し、加熱下で混練したものを提案した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、通常、樹脂は二軸押出機等で溶融及び溶融混練後、40°C以下の冷水中でストランドを冷却し、ベレタイザーにてカットしベレット化している。ここで、汎用されているポリプロピレン樹脂は結晶性樹脂であり、このような温度範囲雰囲気中で冷却・固化を行うと、急冷された状態に近く、結晶成分は大きな結晶に成長せず、微結晶及び非晶構造を多くとるようになる。そのため、エラストマー成分に取り込まれなかったもしくはそこから排出されたブリードしやすいオリゴマー成分やプロセスオイルや安定剤等は、微結晶間の非晶部から表面に移行して粘着性を持ち、粉末やベレットがブロッキングし易くなり、粉体性が悪くなる欠点があった。

【0007】特に、熱可塑性エラストマー組成物の粉体は、スラッシュ成形中に室温以上の雰囲気下にあるため、粉体表面に組成物中のオリゴマー成分やプロセスオイルや安定剤等が移行し、粉体が粘着性を持ち、日数経過とともにブロッキングし易く、粉体流動性が悪くなっていた。

【0008】本発明はこのような問題点を改善するものであり、粉末やベレットの状態での長期保存や高温保管にかかわらず、オリゴマー成分をはじめ、プロセスオイルや安定剤等の表面移行を阻止することにより、粉体流動性を維持した熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

10

20

30

40

50

の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本願の請求項1記載の発明では、粉末成形もしくは圧縮成形に使用する熱可塑性エラストマー組成物の製造方法において、少なくとも結晶性ポリプロピレン樹脂、エラストマー成分、そして結晶核剤を配合したブレンド物を溶融もしくは溶融混練りした後、20°C以上、該ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度範囲中で固化した熱可塑性エラストマー組成物の製造方法にある。

【0010】特に、結晶核剤を添加したブレンド物は20°C以上であって該ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度範囲中で固化すると、結晶核剤の影響により、結晶サイズは小さくなるが、結晶化度は増加する。結晶化度が増加したため、ブリードしやすいオリゴマー成分やプロセスオイルや安定剤等は結晶間に閉じ込められたり、非晶部が減少するため、表面に移行しにくくなり、そのためベレットや粉体が長期保存や成形するような熱雰囲気中の高温保管の環境であっても、ブリードが生じにくく、ブロッキングを生じずに初期の粉体性を維持する事が可能になる。

【0011】本願の請求項2記載の発明では、エラストマー成分が油展されたものであり、オイルを添加することにより組成物中のエラストマー成分に吸収されて溶融粘度を下げるとともに、表皮の硬度を下げ、柔軟性をもたせる効果がある。

【0012】本願の請求項3記載の発明では、ブレンド物が結晶性ポリプロピレン樹脂、水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体、吸油性に優れたエラストマー、そしてプロセスオイルを含んでいる。水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体は結晶性ポリプロピレン樹脂との相溶性に優れており、結晶性ポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくい熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0013】本願の請求項4記載の発明では、ブレンド物が結晶性ポリプロピレン樹脂、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、プロセスオイルを含む。

【0014】本願の請求項5記載の発明では、ブレンド物がプロピレンと α -オレフィンモノマーとの共重合時にポリプロピレン成分とエラストマー成分を生成させて造られる熱可塑性エラストマー組成物にある。

【0015】本願の請求項6記載の発明では、ブレンド物を溶融もしくは溶融混練りした後、20°C以上、該ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度範囲中で固化した後、冷凍粉碎して粉末材料にし、これに粉体性改良剤を添加した熱可塑性エラストマー組成物の製造方法にあり、該粉体材料を長期保存したり、熱雰囲気中の高温保管の環境で保存しても、ブリードが生じにくく、ブロッキングを生じずに初期の粉体性を維持する事が可能になる。

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物の製造方法の概略図であり、少なくとも結晶性ポリプロピレン樹脂とエラストマー成分からなるものをV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたブレンド物1を原料供給ホッパー2より供給し、120~250°Cの範囲に温度調節した二軸押出機3で溶融混練を行う。無論、二軸押出機3以外に一軸押出機、密閉式混練機であるニーダー、バンバリーミキサー等を使用することもできる。

10 【0016】そして、溶融状態の樹脂を20°C以上であって結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度範囲、ここでは20~100°Cの温水4を入れた浴槽5の中を通過させて固化し、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶を成長させる。尚、冷却条件は、これ以外に溶媒もしくは空気中で行っても良い。

【0017】熱可塑性エラストマー組成物を溶融及び溶融混練後、上記の温度で冷却・固化した場合、結晶性ポリプロピレン樹脂は結晶核剤の影響により、結晶サイズは小さくなるが、結晶化度は増加する。結晶化度が増加したため、ブリードしやすいオリゴマー成分やプロセスオイルや安定剤等は結晶間に閉じ込められたり、非晶部が減少するため、表面に移行しにくくなり、そのためベレットや粉体が長期保存や成形するような熱雰囲気中の高温保管の環境であっても、ブリードが生じにくく、ブロッキングを生じずに初期の粉体性を維持する事が可能になる。

【0018】固化したストランド6をベレタイザー7にてカットしベレット化するが、その際の雰囲気温度は20°C以上であって結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下である。また、カットされたベレット8もホッパードライヤー9によって20°C以上であって結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶化温度以下の温度で加熱する。

【0019】こうして得られたベレットに有機あるいは無機系の粘着防止剤または粉体性改良剤を添加、混合して粉末成形用及び圧縮成形に使用する。

【0020】また、粉体化は上記の配合から得られたベレットを、ターボミル、ピンミル、ハンマーミル等の衝撃型微粉碎機を用いて微粉碎される。この時通常では液体窒素を用いて冷凍粉碎される。粉碎されたものは篩い等によって粒径が少なくとも1,000 μ mの篩を通して、平均粒径が100~800 μ mのものが集められ、これに有機あるいは無機のからなる粉体性改良剤を添加、混合して粉末スラッシュ成形や圧縮成形用使用する。

【0021】上記の粉体性改良剤は有機系、無機系粉体性改良剤である酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素、メチルメタクリル酸がある。また添加量は、熱可塑性エラストマー組成物
50 100重量部に対して通常0.1~10重量部の範囲で

ある。

【0022】上記結晶性ポリプロピレン樹脂は、ポリプロピレンホモポリマー、 α -オレフィンとのブロックあるいはランダム共重合体のいずれでもよいが、特に α -オレフィンとしてエチレンを用いたブロックあるいはランダム共重合体が成形体の柔軟性の面からいって好ましい。また、圧力のかからない粉末スラッシュ成形に用いるためには、結晶性ポリプロピレン樹脂の熔融流動性の指数としてJIS K7210により230°C、荷重2.16kgfで測定したMFRが100~800g/10分であることが必要である。

【0023】上記のMFR値を有する結晶性ポリプロピレン樹脂は熔融流動性が良好であり、有機過酸化物を使用しなくても熔融流動性に優れ、熔融粘度が低く、引張強度の優れ、熱老化により成形シート表面に粘着の光沢の発生がないものを得ることができる。

【0024】また、MFR値が100g/10分未満の熔融流動性に欠ける結晶性ポリプロピレン樹脂を使用する場合には、有機過酸化物を0.02~5.0重量部添加し、120~250°Cの温度で混練してMFR値を100~800g/10分になるように結晶性ポリプロピレン樹脂の低分子量化を図ることができる。

【0025】また、MFR値が100g/10分未満の熔融流動性に欠ける結晶性ポリプロピレン樹脂を使用する場合には、該結晶性ポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を添加して120~250°Cの温度で熔融混練した後に、H-SBRを熔融混練することができる。H-SBRと有機過酸化物を同時に熔融混練した場合、H-SBRが低分子量化して成形シートの表面へ移行し、熱老化後に表面に粘着性や光沢が発生する。

【0026】また、結晶性ポリプロピレン樹脂とエラストマー成分との混合量は、重量比で80/20~20/80の割合が好ましく、結晶性ポリプロピレン樹脂が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少なくなると引張強度が低下する。

【0027】エラストマー成分が油展されたものは、具体的には水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体(H-SBR)、吸油性に優れたエラストマーなどのエラストマー成分にプロセスオイルを添加した組成物であり、プロセスオイルが組成物中のエラストマー成分に吸収されて熔融粘度を下げるとともに、表皮の硬度を下げ、柔軟性をもたせる効果がある。上記プロセスオイルはゴム用に使用されるものであり、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系に分類されるが、エラストマー成分との相溶性によりパラフィン系が好ましい。添加量はエラストマー100重量部に対して5~200重量部が好ましい。200重量部を越えると、引張物性が低下し、5重量部未満になると、熔融粘度が下がらず表皮が硬くなる。

【0028】H-SBRは結晶性ポリプロピレン樹脂と

の相溶性に優れており、結晶性ポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくい熱可塑性エラストマー組成物が得られる。H-SBRのスチレン含有量は50重量%未満が好ましく、柔軟性に富む表皮を得るためには5~30重量%が適当である。

【0029】H-SBRはスチレンとブタジエンがランダムに共重合しているスチレンブタジエンゴムを水素添加しており、ブタジエン部に1,2結合がリッチである点で、ブロック共重合体であるSEBSと異なっている。代表的なものとして、日本合成ゴム社製の商品であるダイナロンシリーズがある。PP樹脂とH-SBRとの混合量は、重量比で80/20~20/80の割合であり、PP樹脂が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少なくなると引張強度が低下する。

【0030】吸油性に優れたエラストマーは、結晶性ポリプロピレン樹脂と相溶性を有しており、プロセスオイルと組成物中のオリゴマー成分を吸収する性質を有するもので、スチレン・エチレンブチレン・スチレンブロックコポリマー(SEBS)やスチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロックコポリマー(SEPS)等のスチレン系ブロック共重合熱可塑性エラストマー、オレフィン結晶・エチレンブチレン・オレフィン結晶ブロックコポリマー(CEBC)、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPR)、そしてエチレン・オクテン共重合体(EOR)がある。

【0031】熱可塑性エラストマー組成物の流動性が必要な場合は、有機過酸化物によって結晶性ポリプロピレン樹脂の分子量を低下させても良い。該有機過酸化物は120~250°Cの加熱下で混練する過程で、結晶性ポリプロピレン樹脂の主鎖を切断して分子量を低下させ、熱可塑性エラストマー組成物に高い熔融流動性をもたせる。有機過酸化物の添加量は熱可塑性エラストマー組成物中、0.02~5.0重量%であり、0.02重量%未満の場合にはPP樹脂の主鎖を切断する分解能力が少なく、熱可塑性エラストマー組成物に高い熔融流動性を付与できなくなる。一方、5.0重量%を越えると、分解が過剰になり、粉体成形品の引張強度等の機械的特性が低下する。

【0032】上記結晶核剤としては、有機系核剤と無機系核剤がある。有機系核剤には安息香酸からなる金属塩や有機リン酸エステルからなる金属塩やアビエチン酸からなる金属塩やソルビトール系等があり、例としてリン酸2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸ビス(4-tert-ブチルフェニル)ナトリウム、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールがある。無機系核剤にはタルクがある。結晶核剤の添加量は0.1~1重量%が好ましく、0.1重量%未満になると核剤効果が低下し、また1重量%を超えると、核剤効果0を示すが、特に有機系核剤

の場合には高価になる。一方、無機系核剤は安価である反面、0.1重量%未満では効果が低く、有機系核剤より添加量を増す必要があり、過剰に添加するともろくなる欠点がある。

【0033】上記有機過酸化物としては、通常、ゴム、樹脂の架橋に使用されているジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアリルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-*n*-ヘキサン-3,1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*i*ソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等があり、熱分解による1分間の半減期が150~250°Cのものが好ましい。

【0034】上記請求項5のプロピレンと α -オレフィンモノマーの共重合時にポリプロピレン成分とエラストマー成分を生成させて造られる熱可塑性エラストマー組成物とは、プロピレンと α -オレフィン及び非共役ジエンとの共重合体であり、例えば、結晶性ポリプロピレン樹脂とEPRの共重合体である三菱化学社製のZela 20 sシリーズや、チッソ社製のNEWCONシリーズ、徳山曹達社製のP.E.R.シリーズ、Montell社製のキャタロイシリーズがある。

【0035】また、請求項4のEPRとは、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムなどが挙げられる。また、結晶性プロピレン樹脂とEPRと*

*の混合量は、重量比で80/20~20/80の割合が好ましく、結晶性プロピレン樹脂が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少くなると引張強度が低下する。また、得られた熱可塑性エラストマー組成物はEPR成分が動的架橋法等により架橋あるいは部分架橋されていて良い。

【0036】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1~3、比較例1~3

実施例1~3、比較例1~3で使用した配合内容は表1に示す。まず、実施例1、2、3は表1の配合Aを使用し、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練を行っている。1回目の混練りではPP、EOR、有機過酸化物、内部離型剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベント口より注入しながら230°C、100rpmで混練して押出し、20°Cの冷却槽で冷却してベレット化した。続いて、1回目の混練りで作製したベレットにH-SBR、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出した。

【0037】

【表1】

	A	B
PP *1	45	45
H-SBR *2	25	25
EOR *3	15	15
PE *4	5	5
プロセスオイル	10	10
結晶核剤 *5	0.5	-
内部離型剤	0.6	0.6
熱安定剤 2種	0.4	0.4
光安定剤 2種	0.3	0.3
有機過酸化物 *6	0.45	0.45

*1 結晶性ポリプロピレン

*2 水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体

*3 エチレン・オクテン共重合体

*4 ポリエチレン

*5 燐酸エステルのナトリウム塩 A-11(アデカ社製)

*6 *n*-ヘキサ 25B-40(日本油脂社製)

【0038】ここで、実施例1は90°C温水中でストランドを引き、90°Cの温風で保温したベレタイザーにてベレット化し、90°Cのホッパードライヤーにてベレットを乾燥した。

【0039】実施例2は60°C温水中でストランドを引き、60°Cの温風で保温したベレタイザーにてベレット化し、60°Cのホッパードライヤーにてベレットを乾燥した。

【0040】実施例3は20°C温水中でストランドを引き、20°C室温中でベレタイザーにてベレット化し、20°C室温中でベレットを乾燥した。

【0041】これに対し、比較例1、2、3は表1の配合Bを使用し、二軸押出機で1回目の混練りは上記と同

様の方法で行った。続いて、1回目の混練りで作製したベレットにH-SBR、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出した。ここで、比較例1は90°C温水中でストランドを引き、90°Cの温風で保温したベレタイザーにてベレット化し、90°Cのホッパードライヤーにてベレットを乾燥した。

【0042】比較例2は60°C温水中でストランドを引き、60°Cの温風で保温したベレタイザーにてベレット化し、60°Cのホッパードライヤーにてベレットを乾燥した。

【0043】比較例3は20°C温水中でストランドを

引き、20℃室温中でベレタイザーにてペレット化し、20℃室温中でペレットを乾燥した。

【0044】上記で得られたペレットについて、偏光顕微鏡で観察を行い、結晶サイズ及び結晶量に確認した。まず、ペレットを汎用のカッターナイフで十分に光が透過するほど薄く切り取り、偏光顕微鏡の偏光下にて観察を行った。

【0045】結果として、20℃の冷水中で作製した比較例3のペレットは偏光下でわずかな数の小さな結晶しか確認できなかったが、90、60℃の雰囲気下で作製した実施例1、2のペレットは、比較例1よりも非常に多数で大きい結晶が観察された。また、20℃の雰囲気下で作製された実施例3のペレットは、実施例2、3より少なく小さく結晶であったが、比較例3よりも多数の結晶が観察された。

【0046】上記で得られたペレットは液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、500μmの篩い通過分のみを集めた。実施例1、2、3、そして比較例1、2、3には得られ*

*た粉末100重量部に対し有機系の粉体性改良剤（メチルメタクリル酸）1.0重量部添加した。このようにして得られた粉体試料の粉体流動性を測定した。

【0047】粉体流動性は流下速度の測定を行い、良否を判定した。流下速度はJIS K6721によりかさ比重測定機を用いて、ロート状の部分から粉体100ccが全て落ちる時間を測定して、粉体性を判断した。

【0048】また、経時後の粉体性を評価するため、粉体性改良剤を添加直後に測定、その後、経時促進として50℃に調節したオープン中に24h放置さらに室温で24h放置した後に測定した。さらに経時促進を行う場合、上記サンプルを再度50℃に調節したオープン中に24h放置さらに室温で24h放置した後測定を行った。以後、さらに経時促進を行う場合、上記条件を繰り返す。ここで、50℃オープン中に放置する目的は、長期保存及び繰り返し成形され高温状態である粉末を想定したものである。得られた結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
配合		A	A	A	B	B	B
作製雰囲気温度		90℃	60℃	20℃	90℃	60℃	20℃
上段 流下速度(a) 下段 かさ比重 (g/cc)	オリジナル	19.4 0.364	18.0 0.341	17.2 0.351	17.8 0.366	18.8 0.348	18.4 0.350
	50℃*24h *1	18.9 0.367	15.6 0.341	15.4 0.346	15.0 0.368	15.4 0.345	28.0 0.329
	50℃*48h *2	17.1 0.366	—	15.0 0.343	15.2 0.370	15.2 0.347	流下せず
	50℃*72h *3	16.9 0.364	15.29 0.338	15.4 0.348	15.15 0.370	流下せず	流下せず

全て、粉体性改良剤 メチルメタクリル酸 1.0 重量部添加

上段は流下速度、下段はかさ比重

流下せずは粉末がロート部から流下しなかった。

促進条件*1, *2, *3 は 50℃オープン雰囲気中に放置した時間を示す。測定は 24h 室温放置後に行った。

【0050】結果として、粉体性改良剤を添加した直後は全て粉体性が良好であったが、50℃オープン中で経時を促進させた場合、90℃でゆっくり結晶化させ作製した組成物の粉体（比較例1）は粉体性を保持していたが、60℃、20℃の温水中で作製した組成物の粉体（比較例2、3）は経時促進を繰り返すと粉体性が悪化し流下しなくなっていた。それに対し、同温度の温水中で作製した結晶核剤添加の組成物の粉体（実施例1～3）は、50℃オープン中で経時促進を繰り返した場合でも、初期の粉体性を保っていた。

【0051】

【発明の効果】以上のように本願の各請求項記載の発明では、熔融、熔融混練後のブレンド物を20℃以上、組成物の結晶化点以下で冷却して得られた熱可塑性エラストマー組成物であって、長期保存や高温保管に関わら

ず粉体流動性を維持することができる効果がある。

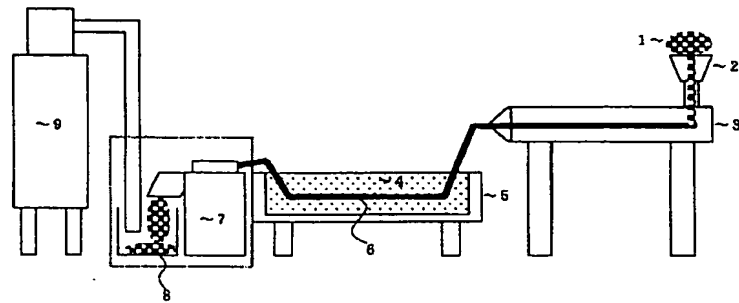
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物の製造方法の概略図である。

【符号の説明】

- 1 ブレンド物
- 2 原料供給ホッパー
- 3 二軸押出機
- 4 温水
- 5 浴槽
- 6 スtrand
- 7 ベレタイザー
- 8 ペレット
- 9 ホッパードライヤー

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 91/00

識別記号

F I
C 0 8 L 91/00

テーマコード (参考)

(72)発明者 岡沢 学秀
神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ
星ベルト株式会社内
(72)発明者 戸田 善博
神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ
星ベルト株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA08 AA15 AA16 AA63 AC22
AC36 AC40 AC42 AC55 AD10
AE19 AE30 DA41 DA46 DB07
4J002 AC122 AE053 BB121 BB151
BC052 BP012 BP021 DJ046
EH146 EW046 GN00